

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360134

研究課題名(和文) 周波数可変サブテラヘルツ gyrotron の開発と核磁気共鳴の感度向上への応用

研究課題名(英文) Development of frequency tunable sub-THz gyrotrons for application to sensitivity enhancement of NMR spectroscopy

研究代表者

出原 敏孝 (Idehara, Toshitaka)

福井大学・遠赤外領域開発研究センター・特任教授

研究者番号：80020197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000 円

研究成果の概要(和文)： 高出力のサブテラヘルツ光を試料に照射し、電子スピンの分極を核スピンの移行することにより、NMR分光の感度を1000倍以上高める技術(DNP-NMR分光技術)を開発し、複雑な蛋白質分子等の構造解析に応用するため、本研究では、2台の460GHz gyrotronを開発し、700MHz-DNP NMR 分光に必要な周波数連続可変・100W級の高出力・10時間を超える長時間安定連続動作の機能を付与することに成功した。

開発した2台の gyrotron を阪大蛋白質研究所の700MHz NMR 装置に設置して、世界最高周波数のDNP-NMR 分光実験を行ない、NMR分光の感度を30倍以上高めることに成功した。

研究成果の概要(英文)： By irradiation of high power sub-THz radiation on the sample, we can transfer the polarization of electron spins to nuclear spins and as the result, enhance the sensitivity of NMR spectroscopy by higher than 1000 times for application to analysis of complicated protein molecule. For such objectives, we have developed two 460GHz gyrotrons with following functions; frequency tunability, high power of 100W and long term continuous stable operation during longer than ten hours.

We have installed these two gyrotrons on 700 MHz NMR spectrometer at Osaka University, Institute of Protein Research for DNP-NMR experiment and succeeded in the highest frequency DNP-NMR spectroscopy.

研究分野：テラヘルツ波理工学

キーワード：DNP-NMR 分光 gyrotron サブテラヘルツ 世界最高周波数 ESR 分光 NMR 分光

## 1. 研究開始当初の背景

蛋白質構造解析及び高分子材の表面解析の手段として、X線による解析とともに、核磁気共鳴(NMR)計測による解析が有力視されている。しかしながら、NMRの感度の低さが現実に利用する際の最大の難点となっている。この点を解決するために、電子スピン共鳴(ESR)を利用し、核スピンの比べて巨大な電子スピン分極を核スピンの移動して、NMRの感度を向上する動的核分極(DNP)の方法が用いられる。極低温でDNPを行うことにより、室温NMRの感度に比べて約1000倍の感度向上が達成できる(A. Abragam and M. Goldman: Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford, (1982))。一方、高分解能を得るためには、高磁場・高周波数でのDNPを行う必要がある。このDNPによる感度向上の原理は、オーバーハウザー効果として知られている(A.W. Overhauser: Phys. Rev. 92(1953)411.)。しかし、現実にこの方法を行うためには、高磁場で電子スピン共鳴(ESR)を行い、スピンのレベル分布を反転させるための光源として、サブテラヘルツ波領域で安定に動作する高出力光源が必要である。例えば、10テスラから15テスラの強磁場のもとでの実験には、0.5から0.7THzの高周波・高出力光源を必要とする。現在、広範に使用されている600MHzのプロトンNMRの場合には、395GHzの光源が必須となる。これに加えて、光源の周波数をDNPのための最適値に設定するため、2GHzの範囲で周波数可変にする必要がある。サブテラヘルツ領域で安定に動作する高出力周波数可変光源は、いまだかつて開発されたことのない新たな光源である。福井大学遠赤外領域開発研究センターでは、サイクロトロンメーザー作用を用いたジャイロトロンの特長、即ち、1) 発振周波数がサイクロトロン周波数またはその高調波周波数で決まり、磁場強度の設定値を変えることにより、周波数の可変が達成できること、2) 高周波数においても微細な構造を必要としないことから、高周波動作が可能なこと、3) このような構造のために、熱許容量を大きくできることから、大電流電子ビームの入射が可能となり、高出力動作に適していること、4) サブテラヘルツ波領域において、20-30パーセントの高効率動作が期待できること、に着目し、高磁場と高次高調波を用いた高周波ジャイロトロンの開発を行ってきた。現在までに、パルス動作で1テラヘルツを超える世界初のジャイロトロン(Gyrotron FU Series)の開発に成功し(T. Idehara et al.: Int. J. Infrared and Millimeter Waves. 27(2006)319.)、2000年頃より、CW動作するジャイロトロン(Gyrotron FU CW Series)の開発に着手した(T. Idehara et al.,

Digest of IRMMW-THz 2006, p.209)。現状で、0.3THzで出力1.8kWのジャイロトロン(Gyrotron FU CW I)の開発に成功している。

福井大学遠赤外領域開発研究センターは、600MHz-NMRに必要なサブテラヘルツ領域で安定に動作する100W級の高出力光源を提供することのできる唯一の機関である。本研究では、当センターのこれまでの実績を基盤として、600MHz-NMRにDNPの手法を取り入れるための光源として、395GHz/100W/CW/周波数可変ジャイロトロンを開発を行い、600MHz NMR実機へ装備して、NMR分光の感度を1000倍以上向上させることを実現するものである。

## 2. 研究の目的

サブテラヘルツ光をサンプルに照射し、電子スピン共鳴(ESR)によりスピンのエネルギーレベル遷移を促し、非平衡分布を形成することにより生じる巨大な電子スピン分極を核スピンの移行して、NMR測定<sup>の</sup>感度を向上するためのDNP(Dynamic Nuclear Polarization,動的核分極)法を用いたDNP-NMR分光技術をサブテラヘルツ波領域で独自に開発し、蛋白質分子の構造解析及び高分子材の表面解析に応用する。本研究では、このための高出力サブテラヘルツ光源として、高周波領域で高効率かつ高出力動作が可能なジャイロトロン<sup>の</sup>特色を活かして、395GHz帯で安定にCW動作する周波数可変・出力100W級の二次高調波ジャイロトロンを開発し、照射周波数を最適化することにより、DNP法によってNMR計測の感度を1000倍以上向上させることを目的とする。

## 3. 研究の方法

【平成24年度】600MHz DNP-NMR分光のためのサブテラヘルツ光源として、既存の8テスラ超伝導マグネット及び30kV-0.5A高電圧電源を用いることを前提として、395GHz帯の周波数可変機構を備えたジャイロトロンの最適設計を行う。電子ビームの速度広がりを10パーセント以下に抑制した電子銃、周波数可変を達成するための空洞共振器、導波管モードをガウシアンビームに変換するためのモード変換器、高効率でサブテラヘルツ光を透過する真空窓の最適設計を行う。ジャイロトロンの上記構成要素の設計に基づき、デマウントブル型ジャイロトロン管を作製する。

【平成25年度以降】既存のマグネット、高電圧電源を用いたデマウントブル型ジャイロトロン<sup>の</sup>動作試験を行い、目標仕様を達成するために必要なら構成要素の見直しを行う。目標仕様を達成した後、封じまり管の作成を行い、

600MHz NMR 分光の実機に搭載して、DNP-NMR 分光の最適化を実現する。

#### 4. 研究成果

##### **平成 24 年度**

計算機シミュレーションにより 395GHz 帯 /100W/CW/周波数可変ジャイロトロンの最適設計を以下に示す項目に従って行った。

- 1) 既存の 8 テスラ超伝導マグネットと電子銃領域の補助磁場コイルを用いた磁場内で、3 極マグネロン入射型電子銃の動作の解析を行い、空間電荷効果による速度広がり、磁場に垂直な方向の速度成分、空洞共振器内及びコレクターへの入射位置を求め、本研究に合致した最適設計を行った。
- 2) 空洞共振器内に励起される共振器モードの解析を行い、複数個のモード間の競合を取り入れたコードにより、各モードの時間的成長、競合による抑制、定常状態に達したときに生き残るモードとその振幅を求め、定常状態に達したとき 2 次高調波による動作が基本波動作に打ち勝って単独で生き残る条件を求め、空洞共振器形状の最適設計を行った。
- 3) 周波数可変を達成するため、空洞共振器の形状を最適化することにより、軸方向モードの周波数近接化を実現し、後進波相互作用を採用することにより周波数の連続可変を達成する設計を行った。
- 4) 空洞共振器からの発振出力は、導波管モードであるので、DNP-NMR の光源として応用するため、ガウシアンビームに変換するためのモード変換器の設計を行った。
- 5) 連続(CW)動作に適合した、コレクターとして、電子ビームの衝撃による熱負荷が一カ所に集中することを防ぐ設計を完了した。
- 6) 真空窓材をサファイアとして、発振周波数が 395GHz であること及び最適共振器モードを考慮して、窓の形状の最適化を行った。

##### **平成 25 年度**

本年度は、前年度に完了した「395GHz 帯 /100W/CW/周波数可変/デマウント型ジャイロトロン」の設計結果に基づいて、ジャイロトロン管を作製し、現有の超伝導マグネットに装着して装置全体を完成させた。

先ず、計算機シミュレーションによる最適設計に従って、ジャイロトロン各構成要素を製作した。

- 1) 8 テスラ超伝導マグネットと 3 個の補助コイル (gun coils) からなる磁場系を製作した。
- 2) 電子銃を、前年度の設計に従って外注により

製作した。

3) 真空排気装置は、現有品のターボ分子ポンプとイオンポンプで構成した。

4) 真空容器は、コレクター部、mirror 3 と mirror 4 を収納するモード変換器部、空洞共振器 (cavity) 部、出力窓 (window) 部を独立に製作し、フランジにて接続し、デマウント型とした。このことにより、各構成要素の交換を可能にした。

##### **平成 26 年度**

サブテラヘルツ光をサンプルに照射し、巨大な電子スピンの分極を核スピンの移行して、NMR の感度を向上するための DNP 法を用いた NMR 分光技術をサブテラヘルツ領域で独自に開発し、蛋白質分子の構造解析及び高分子材の表面解析に応用することを目指した。本研究では、このための高出力サブテラヘルツ光源として、高周波領域で高効率かつ高出力動作が可能なジャイロトロンの特長を活かして、395GHz 帯で安定に CW 動作する周波数可変・出力 100W 級の二次高調波ジャイロトロンを開発し、照射周波数を最適値にすることにより、DNP 法によって NMR 計測の感度を 1000 倍以上向上させることを目指した。

本研究で開発するジャイロトロンは、最終的に 600MHz - プロトン NMR 分光装置に装備され、高感度 NMR 装置を実現するために用いられる。NMR の感度は、ジャイロトロン周波数に敏感であるため、2 GHz 程度の周波数可変性が要求される。このため独自の方式をジャイロトロンに導入する。デマウント型ジャイロトロンは、構成要素の取り替えが容易であるため、本目的に最適の構成要素を選択することができる。このジャイロトロン動作テスト結果を踏まえて、最終的な光源として封じきり型のコンパクトジャイロトロンを設計し、外注により製作した。

また、ジャイロトロン出力を NMR 装置に結合させるためには、ガウシアンモードへの変換と高効率伝送系が必須である。これを装備することによりガウシアンモードへの変換を容易にし、高効率で NMR 装置へサブテラヘルツ光を伝送し、直線偏光したサブテラヘルツ光の偏光方向を制御して試料に照射することにより、NMR 分光の感度を格段に向上させることが可能となる。

さらに、700 MHz DNP-NMR 分光装置の光源として、460 GHz ジャイロトロンを 2 台製作して、周波数変調、周波数安定化を達成した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計 8 件)

- 1) T. Idehara, A. Kuleshov, K. Ueda, E. Khutoryan  
Power stabilization of high frequency gyrotron using a double PID feedback control for application to high power THz spectroscopy, Journal of Infrared, millimeter and Terahertz Waves, 36, 150-168 (2014).
- 2) T. Idehara, Y. Tatematsu, -他  
The Development of 460 GHz gyration's for 700 MHz DNP-NMR spectroscopy, Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, DOI: 10.1007/s10762-015-0150-z.
- 3) E Khutoryan, T. Idehara, 他  
Gyrotron Output Power Stabilization by PID Feedback Control of Heater Current and Anode Voltage, Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves 35, 1018-1029 (2014).
- 4) R. Ikeda, T. Idehara, 他  
Broadband Continuously Frequency Tunable Gyrotron for 600 MHz DNP-NMR Spectroscopy, Plasma and Fusion Research: Rapid Communication, 9, 1206058-1~3(2014).
- 5) A. Miyazaki, T. Idehara, 他  
The Direct Spectroscopy of Positronium Hyperfine Structure Using a Sub-THz Gyrotron, Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 35, 91-100 (2013).
- 6) Yoh Matsuki, K. Ueda, T. Idehara  
Application of continuously frequency-tunable 0.4 THz gyrotron to dynamic nuclear polarization for 600 MHz solid-state NMR, J. Infrared, Millimeter and Terahertz Waves 33, 743-755 (2012).
- 7) T. Idehara, J. C. Mudiganti  
Development a compact sub-THz gyrotron FU CW CI for application to high power THz technologies J. Infrared, Millimeter and Terahertz Waves 33, 724-744 (2012).
- 8) F. Horii, T. Idehara, Y. Fujii  
Development of DNP-enhanced high-resolution solid-state NMR system for the characterization of the surface structure of polymer material J. Infrared, Millimeter and Terahertz Waves 33, 756-765 (2012)

〔学会発表〕(計 8 件)

- 1) T. Idehara, Y. Tatematsu, 他  
Sub-THz Gyrotrons with Special Functions of Frequency Control for Application to DNP-NMR Spectroscopy, 49<sup>th</sup> International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 14 Sep. 2014 ~19 Sep.

2014, Tucson, USA.

- 2) J. Sirigiri, T. Idehara, 他  
Corrugated Transmission Line Systems for 395 GHz/600 MHz and 460 GHz/700 MHz DNP-NMR Spectroscopy, 49<sup>th</sup> International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 14 Sep. 2014 ~19 Sep. 2014, Tucson, USA.
- 3) T. Idehara, Y. Tatematsu, -他  
Applications of high frequency gyration's to high power THz spectroscopy, 9<sup>th</sup> International Workshop on Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications (招待講演) 24 July 2014~30 July 2014, N. Novgorod, Russia.
- 4) T. Saito, T. Idehara, 他  
Development of a High Power 300 GHz Band Gyrotron for Collective Thomson Scattering Diagnostics in LUD, International Workshop on Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications (招待講演) 24 July 2014~30 July 2014, N. Novgorod, Russia..
- 5) O. Dumbrajs, T. Idehara, 他  
Optimized operation of the gyrotron FU CW GO II for DNP-NMR spectroscopy, International Workshop on Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications (招待講演) 24 July 2014~30 July 2014, N. Novgorod, Russia.
- 6) T. Idehara, Y. Tatematsu, 他  
Development of Gyrotron FU CW Series for Application to High Power THz Spectroscopy, The 5<sup>th</sup> International Workshop on Far Infrared Technology, 5 March 2014~7 March 2014, Fukui, Japan.
- 7) T. Idehara, Y. Tatematsu, 他  
460 GHz Second Harmonic Gyration's for 700 MHz DNP-NMR Spectroscopy, 38<sup>th</sup> Int. Conf. on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (招待講演) 2013年9月6日, Mainz, Germany.
- 8) T. Idehara  
Development of high power THz technologies opened by gyrotrons, The Second International Conference "Terahertz and Microwaves" TERA 2012, 2012年6月22日, モスクワ州立大学

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：

出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

出原 敏孝 (IDEHARA, Toshitaka)  
福井大学・遠赤外領域開発研究センター・  
特任教授  
研究者番号：80020197

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：